Ueber einige Derivate

des

Trichlor para amidophenols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Rostock

vorgelegt

von

Friedrich Lampert

aus Hamburg.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1885.

Referent: Prof. Dr. Jacobsen.

Seinen lieben Eltern

in dankbarer Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Ueber einige Derivate des Trichlor para amidophenols.

Den Ausgangspunkt der von mir in Angriff genommenen Untersuchung bildet das Trichlor p. amidophenol. Es wurde nach der Vorschrift von R. Schmitt und M. Andresen[1]) dargestellt.

Durch Nitriren des käuflichen Phenols, wobei das Para- und Orthonitroderivat entsteht, welch letzteres durch Destilliren mit Wasserdämpfen entfernt wurde, und durch Amidiren des entstandenen Paranitrophenols mittelst Zinn und Salzsäure erhielt ich nach dem Zerlegen des Zinndoppelsalzes in sehr verdünnter salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff, das salzsaure p. Amidophenol. Je 50 gr dieses schön krystallisirenden Körpers wurden nun nach der oben erwähnten Vorschrift mit starker rauchender Salzsäure versetzt, unter häufigem Umschütteln und fortwährendem Einleiten von Salzsäure der Einwirkung des freien Chlors ausgesetzt, bis die ganze Masse eine weisse breiartige Consistenz angenommen hatte und beim Versetzen einer entnommenen Probe in wässriger salzsaurer Lösung mit Chlorkalklösung das entstehende Trichlorchinonchlorimid klar absetzte. Setzt man das Schütteln beständig fort, so

[1]) Schmitt und Andresen, J. pr. Ch. (2) 23, 437.

kann ohne Gefahr der Bildung von anderweitigen Produkten das Einleiten der Salzsäure unterbleiben. Die so entstandene breiartige Masse wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Mit Wasser aufgenommen geht das salzsaure Trichlor p. amidophenol in Lösung. Durch Versetzen dieser salzsaur. Lösung mit kohlensaur. Natron oder Natronlauge erhält man die freie Base, das Trichlor p. amidophenol. Beim Lösen der eingedampften breiartigen Masse, die also im Wesentlichen das salzsaure Trichlor p. amidophenol enthält, bleibt ein in Wasser unlöslicher Rückstand, der, aus Alkohol umkrystallisirt, einer näheren Untersuchung unterzogen wurde. Das Krystallisationsprodukt aus Alkohol, das etwas gefärbt erschien, wurde analysirt.

Die Annahme, dass sich neben Trichlor p. amidophenol Trichlor hydrochinon $C_6HCl_3(OH)_2$ oder Tetrachlorhydrochinon $C_6Cl_4(OH)_2$ gebildet haben könnte, wurde durch das Resultat dieser Analyse nicht bestätigt.

Zwei Chlorbestimmungen nach der Methode von Carius ergaben folgende Resultate:

1) 0,2108 gr Substanz lieferten 0,4814 gr AgCl, entsprechend 56,40 % Cl.

2) 0,2486 gr Substanz lieferten 0,5689 gr AgCl, entsprechend 56,5 % Cl.

Trichlorhydrochinon verlangt 49,8 % Cl.

Tetrachlorhydrochinon verlangt 57,2 % Cl.

Durch eine Stickstoffbestimmung wurde die Voraussetzung hinfällig, dass sich Tetrachloramidophenol $C_6Cl_4OHNH_2$ durch weitere Chlorirung des dreifach chlorirten Amidophenols gebildet haben könnte.

Da hieraus keine Schlüsse auf das Wesen des entstandenen Körpers gezogen werden konnten, wurde ein anderer Theil des im Wasser unlöslichen Rückstandes zur Reindarstellung in Natronlauge gelöst, filtrirt und mit Salzsäure wieder gefällt. Diese Manipulation sowohl, als der Versuch mit Thierkohle zu entfärben, bewirkten nur eine geringe Reinigung. Mit Wasserdämpfen destillirt

geht in minimalen Mengen ein in Nadeln krystallisirender Körper über, der bei tagelangem Destilliren noch nicht genügend Material zu einer Analyse lieferte.

Es zeigte sich, dass der Rückstand in heissem Wasser nicht ganz unlöslich sei, da nach oft wiederholtem Ausziehen mit heissem Wasser beim Erkalten desselben geringe Spuren einer in Nadeln krystallisirenden Substanz ausfielen. Da aber auch auf diese Weise kein günstiges Resultat zu erwarten war, so löste ich den vom salzsauren Trichlor p. amidophenol bleibenden Rückstand in Alkohol und versetzte mit essigsaurem Blei; das entstandene braungelbe Bleisalz wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt, und es krystallisirte aus der heissen verdünnten alkoholischen Lösung nach dem Abfiltriren des Schwefelbleiniederschlages ein anscheinend durch Verunreinigungen immer noch gelb gefärbter Körper aus. Derselbe wurde nochmals umkrystallisirt, getrocknet und analysirt. Unter theilweiser Sublimation und Zersetzung schmolz der Körper bei ca. 200°. Eine nach Carius ausgeführte Chlorbestimmung ergab 55,5 % Cl, eine auf keinen der vermuthlich entstandenen Körper stimmende Zahl.

Ich oxydirte nun den Körper mit Salpetersäure; die Oxydation ging sehr leicht vor sich. Nach gelindem Kochen mit Salpetersäure tritt Lösung ein; auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein gelber Niederschlag ab. Derselbe wurde in heissem Alkohol gelöst und krystallisirte beim Erkalten in gelben Blättchen, die nach dem Trocknen beim Erhitzen sublimirten, ohne vorher zu schmelzen.

Eine nach Carius ausgeführte Chlorbestimmung ergab:

0,2800 gr Substanz lieferten 0,6499 gr AgCl, entspr. 57,42 % Cl.

Berechnet f. $C_6Cl_4O_2$	Gefunden
Cl = 57,72 %.	57,42 %.

Der Körper ist demnach Tetrachlorchinon (Chloranil) $C_6Cl_4O_2$.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass der beim Lösen des salzsauren Trichlor p. amidophenols unlöslich gebliebene Rückstand im Wesentlichen aus Tetrachlorhydrochinon besteht. Demselben scheint etwas Trichlorhydrochinon beigemengt zu sein, welches, in geringem Grade in heissem Wasser löslich, aus diesem beim Erkalten in Nadeln wieder ausfällt.

Nach Graebe[1]) bleibt dem Tetrachlorhydrochinon, dargestellt nach Staedeler[2]) durch Reduction von trichlorchinonhaltigem Chloranil immer etwas von der Trichlorverbindung beigemengt, und lässt es sich so erklären, dass in Folge dieser Beimengung des jedenfalls entstandenen Trichlorhydrochinons keine auf das Tetrachlorhydrochinon stimmenden Zahlen in der Analyse gefunden werden konnten. Erst durch Oxydation und Umkrystallisation aus Alkohol, in welchem das in geringem Grade entstandene Trichlorchinon leichter löslich, als das tetrachlorirte Produkt, konnte das reine Tetrachlorchinon erhalten werden.

Neben salzsaurem Trichlor p. amidophenol entstehen also beim Behandeln von salzsaurem p. Amidophenol in salzsaurer Lösung mit freiem Chlor in geringer Menge Trichlorhydrochinon, im Wesentlichen Tetrachlorhydrochinon.

Eine Möglichkeit, welche die Bildung des Tetrachlorhydrochinons in anderer Weise erklärt, könnte hier noch in Betracht kommen, dass nämlich das Trichlorhydrochinon beim Eindampfen der stark salzsäurehaltigen, breiigen Masse in Tetrachlorhydrochinon zum grössten Theil übergeführt worden wäre.

Die Umsetzung von Trichlorchinon in Tetrachlor-

---

[1]) Graebe. A. 146, 9.

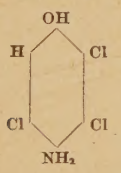
[2]) Staedeler. A. 69, 327.

hydrochinon und nachherige Oxydation zu Tetrachlorchinon ist von Knapp und Schultz[1]) durch tagelanges Kochen mit conc. Salzsäure herbeigeführt worden; es läge also hier die Möglichkeit vor, dass das bereits vorhanden gewesene Trichlorhydrochinon schon beim Eindampfen mit conc. Salzsäure auf dem Wasserbade, welches im vorliegenden Falle auch mehrere Tage dauerte, in das Tetrachlorhydrochinon übergegangen wäre.

Darnach wäre also das Tetrachlorhydrochinon nicht beim Einleiten von freiem Chlor in das salzsaure Para amidophenol entstanden, sondern erst aus dem bei obigem Prozess entstandenen Trichlorhydrochinon durch das anhaltende Eindampfen mit conc. Salzsäure.

Dem Trichlor p. amidophenol kommt nach seiner Entstehung aus dem P. amidophenol eine der beiden folgenden Constitutionsformeln zu:

entweder



oder

Hirsch[2]) hat schon ein Trichlor p. amidophenol dargestellt durch Behandeln des Chinonchlorimids C_6H_4ONCl, das er aus P. amidophenol erhalten, in der Kälte mit conc. Salzsäure, wobei ein Gemisch von Di- und Trichloramidophenolen entsteht. Durch conc. HCl setzt sich, wie Hirsch feststellte, das Chinonchlorimid so um, dass der Chlorstickstoffrest NCl durch die Wasserstoffatome von 2 mol. Salzsäure verändert wird und 2 Chlor substituirend auf das Oxyphenyl wirken.

Für das auf diese Weise entstandene Trichlor p.

---

[1]) Knapp und Schultz. A. 210, 176.
[2]) Hirsch. B. B. 11, 1981. 13, 1907.

amidophenol nimmt Hirsch ebenfalls eine der beiden bereits angegebenen Constitutionsformeln an.

Ich glaube, namentlich in Folge der später in dieser Abhandlung folgenden Beweisgründe, berechtigt zu sein, diese beiden Trichloramidophenole als vollkommen identisch mit einander betrachten zu dürfen. Die Salze sowohl, wie das Trichlor p. amidophenol von R. Schmitt und M. Andresen selbst zeigen die von Hirsch angegebenen Eigenschaften für sein Trichloramidophenol.

Das nach dem Ausziehen des eingedampften Trichlor p. amidophenols mit heissem Wasser erhaltene Filtrat wurde nach dem Erkalten, da sich eine rothbraun gefärbte flockige Masse, nach dem Vorhergehenden Tetrachlorhydrochinon, abgeschieden hatte, nochmals filtrirt. Das Filtrat wurde mit ungefähr der gleichen Menge Alkohol versetzt und direct unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung salpetrige Säure (aus As_2O_3 und HNO_3) eingeleitet; es scheidet sich sehr bald das

Trichlordiazophenol [1])

in goldgelben Nädelchen aus, gemäss der Formel:

$$C_6HCl_3 \begin{matrix} OH \\ NH_2 \end{matrix} HCl + HNO_2 = HCl +$$

$$2\ H_2O + C_6HCl_3 \begin{matrix} N = N \\ O \quad / \end{matrix}$$

Die aus Alkohol krystallisirte und getrocknete Substanz wurde analysirt.

I. 0,2149 gr Substanz lieferten 24,4 cc N bei 11,5° und 746 mm bar. = 12,52 % N.

II. 0,2709 gr Substanz lieferten 0,5205 gr AgCl, entspr. 47,50 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:	
	1	2
N = 12,52 %	12,52 %	—
Cl = 47,65 %	—	47,50 %

[1]) Hirsch. B. 11, 1981. 13, 1907.

Das Trichlordiazophenol ist eine in goldgelben Nadeln krystallisirende Substanz von ziemlich grosser Beständigkeit. Mit Wasser gekocht, löst sie sich in geringem Grade, bei längerem Kochen verharzt sie theilweise. Ihre Entzündungstemperatur liegt bei 137° und explodirt sie unter ziemlich heftiger Detonation.

In heissem Alkohol ist das Trichlordiazophenol schwer löslich, ebenso in Benzol; in Aether ist es unlöslich. Salze konnten von der Diazoverbindung nicht erhalten werden.

Da die Diazoverbindungen der substituirten Phenole durch Kochen mit absolut wasserfreiem Alkohol in die entsprechenden substituirten Phenole übergehen, so war es auch hier interessant, dies Verhalten zu constatiren, um so mehr, als ich zu einem dreifach chlorirten Phenol gelangen musste, welches einer näheren Untersuchung werth zu sein schien, speciell im Vergleich mit den bereits dargestellten Trichlorphenolen, das eine durch Chloriren von Phenol erhalten, das andere von Hirsch[1]) aus Chinonchlorimid dargestellt. Aus Chinonchlorimid hat derselbe ein Trichloramidophenol dargestellt, wie schon vorhin erwähnt, aus diesem durch Aethylnitrit eine Diazoverbindung und hieraus ein Trichlorphenol mit dem Schmelzpunkt 54°—55°. Die beiden letzten Körper sind von Hirsch einer eingehenden Untersuchung nicht unterworfen, sondern in der betreffenden Abhandlung nur beiläufig erwähnt.

Durch mehrstündiges Kochen am Rückflusskühler mit absolut wasserfreiem, über Natrium destillirtem und Chlorcalcium getrocknetem Alkohol entstand aus dem Trichlordiazophenol das

Trichlorphenol

nach folgender Gleichung:

$$C_6HCl_3 \begin{matrix} N = N \\ O \quad / \end{matrix} + C_2H_5OH = C_6H_2Cl_3OH + N_2 + CH_3COH.$$

[1]) Hirsch. B. 13, 1908.

Es machte sich eine starke Stickstoffentwickelung bemerkbar, und neben dem gewünschten Trichlorphenol entstand Acetaldehyd.

Die Reaction ist beendet, sobald alle Diazoverbindung gelöst und beim Erkalten nicht mehr auskrystallisirt. Nachdem das in Alkohol gelöste Produkt durch Abdestilliren von demselben befreit, wurde es mit Wasserdämpfen überdestillirt. Schon im vorgelegten Kühler erstarrt das Destillat zu weissen, seidenglänzenden Nadeln; theilweise aber geht es als öliges Produkt über und erstarrt entweder schon im Kühler oder in der Vorlage. Durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser erhält man es ganz rein in langen weissen, seidenglänzenden Nadeln, die leicht zusammenfilzen.

Getrocknet gab eine Chlorbestimmung Aufschluss über die Reinheit:

0,2304 gr Substanz gaben 0,5036 gr AgCl, entspr. 54,03 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 53,92 %.	54,03 %.

Das Trichlorphenol ist ein in Eisessig, Aether, Alkohol Petroleumäther leicht löslicher Körper von intensivem anhaftenden phenolartigen Geruch; auf die Haut gebracht zieht es wie Phenol Blasen. In heissem Wasser etwas löslich, lässt es sich mit Wasserdämpfen unzersetzt destilliren. In heissem Benzol ist das Trichlorphenol löslich, scheidet sich aber beim Erkalten wieder aus. Der Schmelzpunkt des Trichlorphenols liegt bei 53—54 ° (uncorrigirt).

Es siedet unzersetzt bei 252—253 ° (uncorrig.). Durch Behandeln des Trichlorphenols mit kohlensaurem Natron oder Natronlauge tritt vollständige Lösung ein; eingedampft, erhält man das in weissen monoklinen Prismen krystallisirende Natriumsalz.

Durch Kochen mit Ammoniak tritt ebenfalls Lösung ein, und scheidet sich bei genügender Concentration aus

der erkalteten Flüssigkeit das Ammonsalz in gelblich gefärbten Nadeln ab. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks fällt salpetersaures Silber aus der Lösung ein gelbes, schwer krystallisirbares Silbersalz.

Aus der alkalischen Lösung wird das Trichlorphenol durch Salzsäure wieder abgeschieden.

Es lag nun in meiner Absicht, für dieses Trichlorphenol, das nach allen seinen Eigenschaften, seinen Schmelz- und Siedepunkten als mit jenem, von Hirsch[1]) aus Chinonchlorimid dargestellten identisch bezeichnet werden muss, die Stellungsfrage der drei Chloratome zu erledigen.

Ich komme bei dieser Gelegenheit auf das Trichloramidophenol von Hirsch zurück. Offenbar ist also das von Hirsch dargestellte Trichlorphenol, für welches er den Schmelzpunkt 54° — 55° und den Siedepuukt 250° angiebt, mit dem von mir dargestellten Trichlorphenol aus Trichlor p. amidophenol identisch; mithin auch die Muttersubstanz, abgesehen von der Diazoverbindung, des von Hirsch dargestellten Trichlorphenols nichts Anderes, als das von Schmitt und Andresen durch Einwirkung von Chlor auf salzsaures Paraamidophenol dargestellte Trichlor p. amidophenol.

Um die Stellung der drei Chloratome in dem von mir aus Trichlordiazophenol dargestellten Trichlorphenol fixiren zu können, glaubte ich, da die Ueberführung des Trichlorphenols als solches mittelst wasserfreien Ammoniaks in ein entsprechendes Trichloranilin, die alle drei bekannt und deren Constitution bestimmt ist, nicht gelungen, diese Umsetzung mittelst des darzustellenden Trichlorphenetols $C_6H_2Cl_3OC_2H_5$ bewerkstelligen zu können.

Ich stellte mir zu diesem Zwecke zunächst das Natriumsalz des Trichlorphenols her und erhitzte dasselbe in alkoholischer Lösung mit der entsprechenden berech-

---

[1]) R. Hirsch. Dissertation. Berlin 1880.

neten Menge Jodäthyl am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Nach mehrstündigem Erhitzen hatte sich eine klare ölige Flüssigkeit abgesetzt. Dieselbe wurde getrocknet über Chlorcalcium, rectificirt und siedet dann constant bei 245—46 ° (uncorrig.). Analysirt gab dieselbe auf

Trichlorphenetol

$C_6H_2Cl_3OC_2H_5$

stimmende Zahlen.

Eine Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegter Kupferspirale ergab:

0,3906 gr Substanz lieferten 0,6098 gr CO_2 und 0,1087 gr H_2O, entspr. 42,57 % C und 3,09 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 42,57 %	42,57 %
H = 3,10 %	3,09 %.

Durch Behandeln dieses Körpers mit wasserfreiem Ammoniak hoffte ich nun ein Trichloranilin, entsprechend folgender Gleichung: $C_6H_2Cl_3OC_2H_5 + NH_3 = C_6H_2Cl_3NH_2 + C_2H_5OH$, darstellen zu können. Im eingeschlossenen Rohr erhitzt, blieb diese Einwirkung erfolglos; das Trichlorphenol wurde regenerirt. Auch mit alkoholischem Ammoniak gelang die Ueberführung nicht. Vom Trichlorphenol stellte ich nun als weiteres Derivat noch das acetylirte Produkt, das

Acetyltrichlorphenol

$C_6H_2Cl_3OC_2H_3O$,

dar.

20 Gramm Trichlorphenol wurden mit ungefähr der berechneten Menge Acetylchlorid längere Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Der Prozess verläuft sehr einfach:

$C_6H_2Cl_3OH + CH_3COCl = C_6H_2Cl_3OC_2H_3O + HCl$.

Nach zweistündigem Erhitzen, nachdem alles Trichlorphenol gelöst, wurde das Produkt mit Wasser versetzt,

um das nicht in Reaktion getretene Acetylchlorid zu zerstören.

Es wurde nun mit Aether ausgeschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde das ölige Produkt rectificirt und siedete constant bei 258—59 ° (uncorrig.). Es ist wie das Phenetol ein farbloses Oel.

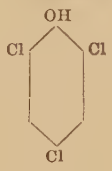
Eine mit chromsaurem Blei und vorgelegter Kupferspirale ausgeführte Verbrennung ergab die folgenden Zahlen:

0,3219 gr Substanz gaben 0,4710 gr CO_2 und 0,0606 gr H_2O, entsprechend 39,90 % C und 2,09 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 40,08 %	39,90 %
H = 2,08 %	2,09 %.

Da es mir nicht gelang, auf die oben erwähnte Art die Constitution des Trichlorphenols zu ermitteln, so beabsichtigte ich, mich wieder zum Trichlordiazophenol zurückzuwenden, um mit diesem sehr reaktionsfähigen Körper weitere Untersuchungen anzustellen.

Durch eine in den Berliner Berichten erschienene Arbeit von Chandelon[1]) wurde ich indess auf das Trichlorphenol zurückgeführt. Derselbe studirte die durch Einwirkung alkalischer Hypochlorite auf Phenol gebildeten Chlorphenole. Dem auf diese Weise dargestellten Trichlorphenol, von dem Chandelon schon früher gezeigt hat, dass es identisch mit dem durch direkte Einwirkung von Chlorgas auf Phenol erzeugten Trichlorphenol ist, kommt nach seiner Ansicht die folgende Strukturformel zu:



OH : Cl : Cl : Cl =
1 : 2 : 4 : 6

[1]) Chandelon. B. B. 16, 1749.

Diese Arbeit veranlasste mich nun, das aus dem Trichlordiazophenol durch Kochen mit Alkohol erhaltene Trichlorphenol mit jenem durch Chandelon erhaltenen, früher von Laurent[1]), Faust[2]) durch directe Einwirkung von freiem Chlorgas auf Phenol dargestellten, zu vergleichen und auf anderem Wege die Structurformel der fraglichen Körper aufzuklären zu suchen. Zu diesem Zwecke stellte ich mir also das Trichlorphenol nach der Vorschrift von A. Faust[3]) her.

In käufliches Phenol wurde andauernd Chlor eingeleitet, zuletzt unter Erwärmen, bis der Schmelzpunkt ca. 68 ° betrug. Die Chlorirung geht nur bis zum dreifach chlorirten Phenol, und erhält man eine grosse Ausbeute an diesem Körper. Nach dem Umkrystallisiren aus ganz verdünntem Alkohol schmilzt der Körper bei 68 ° und siedet unzersetzt bei 243,5—244,5 °.

Zunächst fand sich beim Vergleiche der beiden Trichlorphenole ein Unterschied in den verschiedenen Schmelz- und Siedepunkten.

Trichlorphenol aus der Diazoverbindung Schmelzpunkt 53—54 °, Siedepunkt 252—253 °. Trichlorphenol durch Chlorirung von Phenol Schmelzpunkt 68 °, Siedepunkt 243,5—44,5 °.

Eine nur geringe Verschiedenheit zeigen beide in ihren Salzen, die fast ganz gleich krystallisiren, und in ihren sonstigen Eigenschaften.

Beide destilliren mit Wasserdämpfen, haben einen anhaftenden phenolartigen Geruch. Beide lösen sich ausserordentlich leicht in Alkohol und fallen mit Wasser in weissen Krystallen aus.

Eine sehr charakteristische Verschiedenheit zeigen sie indess in einigen ihrer Derivate.

[1]) Laurent. A. 43, 209.
[2]) Faust. A. 149, 149.
[3]) Faust. A. 149, 149.

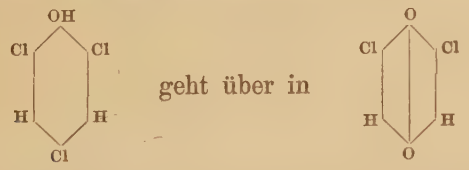
Während die acetylirten Produkte beider ölartige Flüssigkeiten von wenig von einander unterschiedenen Siedepunkten sind, so macht sich ein merklicher Unterschied geltend in den Phenetolen beider.

Das Trichlorphenetol aus Trichlordiazophenol ist, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, eine bei 245—46° constant siedende Flüssigkeit.

Das ebenso nach derselben Vorschrift dargestellte Trichlorphenetol des durch directe Chlorirung von Phenol entstandenen Trichlorphenols dagegen eine bei 43—44° schmelzende, in weissen Prismen krystallisirende Substanz.

Um den Vergleich beider Trichlorphenole noch weiter auszudehnen, studirte ich die Einwirkung oxydirender Agentien, speciell der Salpetersäure auf dieselben. Hier war bei dem bereits bekannten, von Laurent und Anderen dargestellten Trichlorphenol schon constatirt worden von Faust[1]), dass dasselbe durch Oxydation mittelst Salpetersäure in Dichlorchinon überginge.

Ich verfuhr bei dieser Oxydation nach der von Weselsky[2]) angegebenen Vorschrift, indem ich in die alkoholische Lösung des gechlorten Phenols salpetrige Säure (aus arseniger Säure und Salpetersäure) einleitete, und erhielt auf diese Weise in vorzüglicher Ausbeute Dichlorchinon mit dem Schmelzpunkt 120°.



Dieselbe Reaktion nahm ich nun mit dem Trichlorphenol vom Schmelzpunkt 53—54° vor, erhielt aber hier kein Chinon, sondern ein Nitroderivat, und zwar das Mononitroderivat des Trichlorphenols. Auch wenn ich

[1]) Faust. A. 149, 153.
[2]) Weselsky. B. 3, 646.

nicht nach der Weselsky'schen Vorschrift arbeitete, sondern direct mit starker Salpetersäure gelinde erwärmte, erhielt ich eine gute Ausbeute dieses Nitroderivats.

Das

Trichlornitrophenol

$C_6HCl_3OHNO_2$

wurde aus Alkohol umkrystallisirt, getrocknet und analysirt: Bei einer mit chromsaurem Blei und vorgelegter Kupferspirale ausgeführten Verbrennung fand ich die folgenden Zahlen:

I. 0,3518 gr Substanz gaben 0,3870 gr CO_2 und 0,0350 gr H_2O, entspr. 29,99 % C und 1,1 % H.

Nach der Carius'schen Methode ausgeführte Chlorbestimmungen ergaben:

II. 0,2288 gr Substanz gaben 0,4035 gr AgCl, entspr. 43,6 % Cl.

III. 0,2114 gr Subst. lieferten 0,3738 gr AgCl, entspr. 43,71 % Cl.

IV. 0,3095 gr Subst. lieferten 0,5752 gr AgCl, entspr. 43,94 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:			
	1.	2.	3.	4.
C = 29,68 %	29,99	—	—	—
H = 0,82 %	1,1	—	—	—
Cl = 43,91 %	—	43,6 %	43,71 %	43,94.

Das Trichlornitrophenol ist eine in weissen Nadeln krystallisirende, stark gelb färbende Substanz; ihr Staub wirkt stark angreifend auf die Schleimhäute und bewirkt heftiges Niesen. Sie ist in den verschiedenen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich.

Das Trichlornitrophenol schmilzt bei 146° unter Entwicklung rothbrauner Dämpfe.

Mit Natronlauge versetzt, entsteht das in goldgelben Nadeln krystallisirende Natronsalz.

Behandelt man Trichlorphenol (Schmelzpunkt 53—54°) mit starker rother rauchender Salpetersäure, so entsteht

zunächst das Trichlornitrophenol; bei anhaltendem Erhitzen tritt Lösung ein, und es scheidet sich beim Versetzen der salpetersauren Lösung mit Wasser ein in gelben Krystallen krystallisirender Körper aus, der aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde. Es schieden sich beim Erkalten gelbe Blättchen aus, die nach dem Trocknen bei 165° bis 166° schmolzen. Eine von diesem Körper mit Kalk ausgeführte Chlorbestimmung liess denselben in Uebereinstimmung mit seinen übrigen Eigenschaften als Trichlorchinon erkennen.

I. 0,2700 gr Substanz lieferten 0,5456 gr AgCl, entspr. 49,96 % Cl.

Trichlorchinon verlangt 50,35 % Cl., gef. 49,96 % Cl.

R. Schmitt und M. Andresen[1]) erhielten das Trichlorchinon durch Behandeln von Trichlor p. amidophenol mit Bromwasser.

Durch Behandeln des Trichlornitrophenols mit Zinn und Salzsäure entsteht aus demselben das Trichlor p. amidophenol resp. das salzsaure Salz desselben.

Dem Trichlornitrophenol kommt daher, als Trichlor p. nitrophenol eine der folgenden Structurformeln zu:

Das Natriumsalz des Trichlor p. nitrophenols wurde mit Jodäthyl am Rückflusskühler mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nachdem der zur besseren Mischung des Jodäthyls mit dem in wässriger Lösung befindlichen Natriumsalze zugesetzte Alkohol, sowie auch das überschüssig zugesetzte Jodäthyl abdestillirt, erhielt ich das

[1]) R. Schmitt und Andresen. J. pr. (2) 24, 434.

Trichlornitrophenetol

$C_6HCl_3NO_2OC_2H_5$

in langen weissen Nadeln, die, wenn auch in geringerem Maasse wie das Nitrophenol, die Eigenschaft, die Gefässwände gelb zu färben, zeigten. Das Trichlor p. nitrophenetol schmilzt bei 68—69° und zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Nitrophenol.

Das Ergebniss der Analyse war das folgende:

I. 0,2441 gr Substanz lieferten mit chromsaurem Blei und vorgelegter Kupferspirale verbrannt, 0,3190 gr CO_2 und 0,0511 gr H_2O, entspr. 35,64 % C und 2,32 % H.

II. Chlorbestimmung nach Carius ergab:

0,2408 gr Substanz gaben 0,3819 gr AgCl, entspr. 39,23 % Cl.

III. Nbestimmung:

0,3160 gr Substanz lieferten 17,1 cc N bei 6,5° und 735 mm bar., entspr. 6,3 % N.

Berechnet für $C_6HCl_3 \begin{matrix} NO_2 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$	Gefunden: 1.	2.	3.
C = 35,4 %	35,64 %	—	—
H = 2,2 %	2,32 %	—	—
Cl = 39,37 %	—	39,23 %	—
N = 5,17 %	—	—	6,3 %.

Da durch die bisher vorgenommenen Reaktionen mit diesen beiden Trichlorphenolen ein definitives Urtheil bezüglich der Stellung der Chloratome untereinander und dem Hydroxyl gegenüber nicht gefällt werden, sondern nur constatirt werden konnte, dass man es mit zwei Isomeren zu thun hatte, so blieb jetzt noch die Frage bezüglich der Constitution offen. Bereits früher war von Merz und Weith[1]) gezeigt, dass Phenole mit Zinkchloridammoniak in die entsprechenden Aniline übergehen; es lag daher der Gedanke nahe, diese Reaktion könne auch bei

[1]) Merz und Weith. B. 13, 1298.

den halogen substituirten Phenolen zu einem günstigen Resultate führen.

Es wurden daher 10 gr des Trichlorphenols mit der doppelten Menge Zinkchloridammoniak, dargestellt durch Einleiten von absolut trocknem Ammoniak in Chlorzink, gemengt, im eingeschlossenen Rohr 24 Stunden lang auf 220° erhitzt, ohne dass jedoch die Substanz verändert wurde. Dasselbe Schicksal erfuhr der Versuch aus Trichlorphenetol und Zinkchloridammoniak das Anilin zu erhalten. Es war also auf diese Weise eine Constitutionsbestimmung der fraglichen Trichlorphenole ebenfalls nicht zu erreichen.

Ich nahm nun die auch schon an Phenolen vorgenommene Reaktion zu Hülfe, dieselben mittelst fünffach Chlorphosphor in die entsprechenden Benzole, in diesem Falle die tetrachlorirten Benzole, welche ihrer Constitution nach sämmtlich bekannt, überzuführen.

Eine gewogene Menge des Trichlorphenols (durch directe Chlorirung von Phenol erhalten) wurde mit der gleichen Menge fünffach Chlorphosphor im zugeschmolzenen Rohr ca. 36 Stunden in einem eisernen Ofen auf 210° bis 220° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Röhre, aus der unter beträchtlichem Drucke Salzsäuregas ausströmte, geöffnet und der Inhalt in Wasser gegossen zur Zerstörung des nicht in Reaktion getretenen PCl_5.

Es schied sich auf Zusatz von Wasser ein gelblich gefärbtes Oel ab: dasselbe wurde bei gelinder Temperatur mit kohlensaurem Natron digerirt, um das unzersetzte Trichlorphenol in das leicht lösliche Natriumsalz zu verwandeln. Das entstandene Tetrachlorbenzol musste ungelöst bleiben. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit erstarrte der in heisser Lösung ölige Rückstand zu einer weissen krystallinischen Masse. Abfiltrirt lässt sie sich aus heissem Alkohol umkrystalliren und resultirt ein in schönen weissen Nadeln krystallisirender Körper, der schon nach einmaliger Umkrystallisation analysenrein war. Er

zeigt den Schmelzpunkt 50 ° — 51 ° und siedet constant bei 238 ° — 240 ° (Normalth. 749 mm bar.).

Mit Wasserdämpfen lässt er sich destilliren und zeigt vollständig alle Eigenschaften des unsymmetrischen Tetrachlorbenzols.

Die Analyse des Körpers war mit grossen Schwierigkeiten verknüpft. Die Substanz destillirte mehrere Male unzersetzt in die vorgelegten Verbrennungsapparate. Eine unter den grössten Vorsichtsmassregeln (ganz lange Röhre und 6stündige Verbrennung) ausgeführte Elementaranalyse mit frisch geschmolzenem chromsauren Blei und Kupferspirale lieferte:

I. 0,2261 gr Substanz gaben 0,2749 gr CO_2 und 0,0239 gr H_2O, entsprechend 33,15 % C und 1,17 % H.

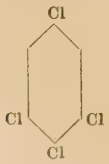
II. Chlorbestimmung nach Carius 0,3159 gr Substanz gaben 0,8457 AgCl, entsprechend 66,3 % Cl.

III. Chlorbestimmung mit Kalk 0,2409 gr Substanz gaben 0,6465 gr AgCl, entsprechend 66,37 % Cl.

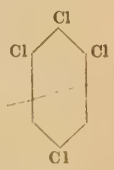
Berechnet für $C_6H_2Cl_4$:	Gefunden:		
	1.	2.	3.
C = 33,33 %	33,15 %	—	—
H = 0,92 %	1,17 %	—	—
Cl = 65,74 %	—	66,3 %	66,37 %.

Alle diese Zahlen, sowie die übereinstimmenden Schmelz- und Siedepunkte und Eigenschaften des so entstandenen Körpers mit dem unsymmetrischen Tetrachlorbenzol beweisen zur Genüge, dass die Ueberführung des Trichlorphenols in das Tetrachlorbenzol gelungen ist.

Dem entstandenen unsymmetrischen Tetrachlorbenzol kommt die folgende Strukturformel zu:



oder



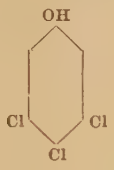
Cl : Cl : Cl : Cl =
1 : 3 : 4 : 5

Cl : Cl : Cl : Cl =
1 : 2 : 4 : 6.

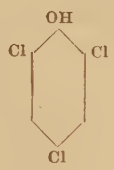
In dem Trichlorphenol ist das Hydroxyl ersetzt worden durch Chlor mittelst PCl_5 nach folgender Gleichung:

$$C_6H_2Cl_3(OH) + PCl_5 = C_6H_2Cl_4 + HCl + POCl_3.$$

Für das Trichlorphenol sind demnach folgende zwei Strukturformeln möglich:



oder

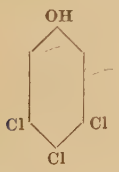


OH : Cl : Cl : Cl = 1 : 3 : 4 : 5 OH : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 6

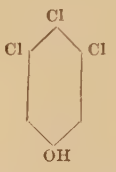
Für die letztere Constitution spricht der Umstand, dass sowohl aus dem Dichlorphenol von Seifart[1]) (Schmelzpunkt 65 ° und Siedepunkt 218 °) mit der Stellung OH : Cl : Cl = 1 : 2 : 6, als auch aus dem von Fischer[2]) dargestellten Dichlorphenol (Schmelzpunkt 43 °, Siedepunkt 209 °) mit der Stellung OH : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 durch Einwirkung alkalischer Hypochlorite das fragliche Trichlorphenol mit dem Schmelzpunkt 68 ° entsteht.

Mit der Ueberführung des Trichlorphenols durch Salpetersäure in das Dichlorchinon (Schmelzpunkt 120 °) stehen beide für das Trichlorphenol angegebenen Strukturformeln im Einklang.

Aus



oder

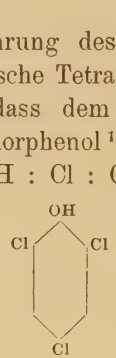


wird

---

[1]) Petersen. Ber. VI, 370.
[2]) Desgl.

Durch die Ueberführung des Trichlorphenols mittelst PCl_5 in das unsymmetrische Tetrachlorbenzol (1 : 2 : 4 : 6) dürfte bewiesen sein, dass dem auf die verschiedenste Weise dargestellten Trichlorphenol [1]) mit dem Schmelzpunkt 68 ° die Constitution OH : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 6



zukommt, wie dies Chandelon [2]) aus der oben angeführten Bildung des Trichlorphenols aus den beiden Dichlorphenolen angenommen hatte, und dürfte damit auch die Stellungsfrage der Chloratome unter sich und zum Hydroxyl als abgeschlossen zu betrachten sein [3]).

Ganz wider Erwarten lieferte dieselbe Reaktion, mit dem isomeren Trichlorphenol vorgenommen, weniger glückliche Resultate.

Behandelte ich das Trichlorphenol aus Trichlordiazophenol (Schmelzpunkt 53—54 °) mit der gleichen Menge Phosphorpentachlorid und erhitzte es im zuge-

[1]) Erdmann. J. pr. 19, 332; 22, 276; 25, 472. Hofmann. A. 53, 8. Piria. A. 56, 47. Vogel. Z. 1865, 529. Sintenis. A. 161, 338.

[2]) Chandelon. B. 16, 1749.

[3]) Anmerk. Vorliegende Arbeit war bereits als Dissertation genehmigt, als in den Berl. Ber. Jahrg. 18 Nr. 8 eine vorher in einer italienischen Zeitschrift veröffentlichte Abhandlung von G. Daccomo „Ueber Trichlorphenol“ erschien.

schmolzenen Rohr auf 210—220 °, so erhielt ich, nachdem ich genau wie bei dem vorerwähnten Vorgang operirt, ebenfalls eine weisse krystallinische Masse. Dieselbe wurde aus heissem Alkohol mehrfach umkrystallisirt und zeigte einen Schmelzpunkt von 85—86 °, der mit keinem der Schmelzpunkte der Tetrachlorbenzole auch nur annähernd übereinstimmte.

Um das Wesen dieses Körpers zu ermitteln, analysirte ich denselben.

I) 0,3110 gr Substanz gaben 0,3291 gr CO_2 und 0,0333 gr H_2O, entspr. 28,85 % C und 1,18 % H.

II) 0,2852 gr Substanz gaben 0,8204 gr AgCl, entspr. 71,14 % Cl.

	Berechnet für:		Gefunden:	
	$C_6H_2Cl_4$	C_6HCl_5	1.	2.
C =	33,3 %	28,74 %	28,85 %	—
H =	0,92 %	0,39 %	1,18 %	—
Cl =	65,74 %	70,85 %	—	71,14 %.

Der entstandene Körper ist also nicht das tetrachlorirte Benzol, sondern Pentachlorbenzol C_6HCl_5. Schmelzpunkt 85—86 °.

Es war also offenbar bei dieser Reaktion die Chlorirung weiter gegangen, und glaubte ich nun durch Anwendung niederer Temperaturen eine weitere Chlorirung verhindern zu können.

Trichlorphenol wurde mit der gleichen Menge Phosphorpentachlorid auf 130—135 ° 24 Stunden lang erhitzt mit dem gleichen Resultat wie oben.

Dasselbe Schicksal erfuhr auch der Versuch, mit der Hälfte Menge Phosphorpentachlorid eingeschlossen, im Wasserbade 36 Stunden auf 100 ° erhitzt, wobei das Trichlorphenol theilweise unzersetzt blieb.

Einen von Anfang an auffälligen Unterschied mit dem unsymmetrischen Trichlorphenol (1 : 2 : 4 : 6) zeigte das isomere Trichlorphenol beim Zusammenbringen mit PCl_5. Während das erstere bei gewöhnlicher Temperatur mit

Phosphorpentachlorid zusammengerieben völlig intakt bleibt, geht mit dem letzteren schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Reaktion vor sich. Die Masse schmilzt und wird bei längerem Stehen zäh und dickflüssig; indess wollte es nicht gelingen, hieraus ein greifbares Produkt zu gewinnen. Das Trichlorphenol war zum grössten Theile unzersetzt, und es hatte sich ausserdem eine schmierige Masse gebildet, die nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Auch bei Anwendung des Natriumsalzes des Trichlorphenols erhielt ich kein anderes Resultat.

Unter der Voraussetzung, dass das Phosphorpentachlorid nicht genügend lange eingewirkt hatte, rieb ich nochmals einen grösseren Theil des Trichlorphenols mit PCl_5 zusammen, zu wiederholten Malen neues Phosphorpentachlorid hinzufügend. Alsdann liess ich das Ganze ca. 14 Tage stehen. Nachdem ich es dann mit kohlensaurem Natron behandelt, wobei das nicht in Reaction getretene Trichlorphenol gelöst wurde, destillirte ich den gebliebenen Rückstand mit Wasserdämpfen; es destillirte eine ganz geringe Menge einer in Nadeln krystallisirenden Substanz, von der ich nur den Schmelzpunkt annähernd bestimmen konnte. 52 – 53°. Es ist dies höchst wahrscheinlich etwas anhaften gebliebenes Trichlorphenol.

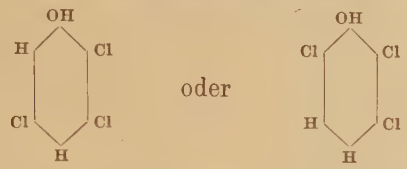
Der mit Wasserdämpfen nicht destillirbare Körper wurde aus Benzol mehrfach umkrystallisirt und schmolz bei 173°. Ein Tetrachlorbenzol konnte es also nicht sein.

Es lag nun der Gedanke nahe, dass sich eine Phosphorsäureverbindung, ein Trichlorphosphorsäurephenylester gebildet haben könnte.

Die Substanz mit Salpetersäure im eingeschmolzenen Rohre auf 200° erhitzt, zeigte in der That mit molybdänsaurem Ammon den gelben Phosphorsäureniederschlag. Es geht also beim Behandeln dieses Trichlorphenols mit PCl_5 der Prozess so vor sich, dass bei gewöhnlicher Temperatur nur bei Zutritt von Feuchtigkeit überhaupt eine Reaktion eintritt, und zwar Trichlorphenylphosphorsäureester gebildet

wird, während die Behandlung mit PCl_5 in höherer Temperatur zu Pentachlorbenzol führt.

Für dieses Trichlorphenol mit dem Schmelzpunkt 53—54° sind nun also folgende Structurformeln möglich:



Wegen Mangel an Material, sowie Aussichtslosigkeit auf diesem wie auf den anderen bereits versuchten Wegen war es nicht möglich, auch für dieses Trichlorphenol, mit dem Schmelzpunkt 53—54°, welches ich als mit dem von Hirsch erhaltenen identisch bezeichne, die Stellungsfrage der Chloratome zu Ende zu führen.

Zu bemerken ist noch, dass bei beiden Trichlorphenolen die Ausbeuten an den entsprechenden Benzolen, dem Tetrachlorbenzol des einen und dem Pentachlorbenzol des anderen, fast theoretische sind, während bis jetzt bei dieser Reaction constatirt wurde, dass gleichzeitig grosse Mengen von Phosphorsäurephenylestern entständen.

Zum Trichlordiazophenol zurückkehrend, stellte ich aus demselben durch Behandeln mit schwefligsaurem Natron die

Trichlordiazophenolsulfonsäure

in Form ihres Natronsalzes dar.

In eine höchst concentr. wässrige Lösung von schwefligsaurem Natron wurde das Trichlordiazophenol eingetragen; beim Erkalten der Lösung scheidet sich das trichlordiazophenolsulfonsaure Natron, nachdem sich die Flüssigkeit intensiv schön gelb gefärbt hatte, in gelben Nadeln aus.

$$C_6HCl_3 \begin{matrix} N = N \\ O \diagup \end{matrix} + Na_2SO_3 =$$

$$C_6HCl_3 \begin{matrix} N - NNaSO_3 \\ ONa \end{matrix} =$$

Abfiltrirt, wurde dasselbe mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, wobei dasselbe wegen seiner Leichtlöslichkeit im Wasser theilweise wieder in Lösung geht. Nachdem es getrocknet, gab eine Natriumbestimmung Aufschluss über die Reinheit des Körpers.

0,5725 gr Substanz gaben 0,2245 gr Na_2SO_4, entspr. 12,8 % Na.

Berechnet:	Gefunden:
Na = 13,1 %.	12,8 %.

Durch Lösen des Natriumsalzes in möglichst wenig Wasser und Versetzen der concentrirten Lösung mit Salzsäure, gelang es mir, die freie

Trichlordiazophenolsulfonsäure

$$C_6HCl_3 \begin{array}{l} N - NSO_3H \\ OH \end{array}$$

zu isoliren. Die sonst durch ihre Beständigkeit sich auszeichnende Säure scheint sich beim Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser zu zerlegen, weshalb man bei ihrer Darstellung mit einer mässig erwärmten Lösung arbeiten muss.

Sie ist eine krystallinische Substanz von gelber Farbe und zersetzt sich über 200° erhitzt explosionsartig.

Eine Chlorbestimmung mit Kalk gab auf die Formel $C_6HCl_3 \begin{array}{l} N - NSO_3H \\ OH \end{array}$ stimmende Zahlen.

0,3335 gr Substanz lieferten 0,4597 gr. AgCl, entspr. 35,13 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 34,86 %.	35,13 %.

Bemerkenswerth ist, dass diese Säure ein, wenn auch nicht gut krystallisirendes, so doch krystallinisches rothgelbes Bariumsalz bildet. Dasselbe erhält man beim Versetzen des Natriumsalzes in Wasser gelöst mit Chlorbarium.

$$C_6HCl_3 \begin{array}{l} N - NSO_3Na \\ ONa \end{array} + BaCl_2 = 2\ NaCl$$
$$+ C_6HCl_3 \begin{array}{l} N - NSO_3 \\ O \underline{\qquad\quad} \end{array} \!\!\!\searrow Ba.$$

Erhitzt, zersetzt es sich explosionsartig.

Die Thatsache, dass die Diazoverbindungen der Phenole mit Jodwasserstoffsäure unter Entwickelung von Stickstoff in die entsprechenden Jodphenole übergehen, wurde auch hier, vom Trichlordiazophenol ausgehend, constatirt.

Trichlordiazophenol geht beim Uebergiessen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure unter heftiger Wärmeentwickelung in das

Trichlorjodphenol

C_6HCl_3JOH

über nach folgender Gleichung:

$$C_6HCl_3 \begin{matrix} N = N \\ O \quad / \end{matrix} + HJ = N_2 + C_6HCl_3JOH.$$

Bei Anwendung ganz trockner Diazoverbindung und rauchender Jodwasserstoffsäure ist die Einwirkung so heftig, dass sich das Trichlordiazophenol unter Explosion zersetzt.

Grosse Schwierigkeiten bereitete die Entfernung des überschüssigen Jods. Das Produkt wurde mehrfach mit schwefliger Säure aufgekocht und mit Thierkohle zu entfärben gesucht. Erst nach 6maligem Umkrystallisiren aus unter 0° abgekühltem, sehr verdünntem Alkohol war der Körper analysenrein. Sein Schmelzpunkt liegt bei 79—80°. In Alkohol leicht löslich, fällt das Trichlorjodphenol nur in der Kälte in weissen Nadeln aus; durch Wasser ist es vollständig aus Alkohol fällbar. Eine Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale ergab folgendes Resultat:

I) 0,2768 gr Substanz gaben 0,2277 gr CO_2 und 0,0276 gr H_2O, entspr. 22,43 % C und 1,10 % H.

II) Eine Chlorjodbestimmung (das Jod durch Austreiben mittelst Chlor bestimmt) ergab: 0,1937 gr Substanz lieferten 0,4029 gr AgCl + AgJ, 0,1397 gr AgJ und 0,2632 gr AgCl, entspr. 38,97 % J und 33,61 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
C = 22,25 %	22,43 %
H = 0,61 %	1,10 %
J = 39,25 %	38,97 %
Cl = 32,92 %	33,61 %.

Trichlorjodphenetol

$C_6HCl_3JOC_2H_5$.

Das Trichlorjodphenolnatrium geht, mit Jodäthyl in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler erhitzt, über in das Trichlorjodphenetol. Dasselbe ist in Alkohol schwerer löslich, als das Trichlorjodphenol und krystallisirt beim Erkalten in gelblichen Nadeln aus. Das Produkt musste ebenfalls zu wiederholten Malen umkrystallisirt werden. Es entsteht nach der folgenden Gleichung:

$$C_6HCl_3JONa + JC_2H_5 = NaJ + C_6HCl_3JOC_2H_5.$$

Das Trichlorjodphenetol schmilzt bei 60—61 °.

Es wurde eine Chlorjodbestimmung ausgeführt:

0,2278 gr Substanz lieferten 0,4348 gr AgJ + AgCl, davon 0,1579 gr AgJ und 0,2769 gr AgCl, entsprechend 37,45 % J und 30,07 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
J = 36,1 %	37,45 %
Cl = 30,29 %	30,07 %.

Der Versuch durch Ueberleiten von freiem Chlor über das Trichlorjodphenol das Jod durch Chlor zu verdrängen und so das Tetrachlorphenol darzustellen, gelang nur insoweit, als beim Ueberleiten eine Reaktion eintrat, deren Produkt aber nicht Tetrachlorphenol, sondern das letzte Chlorsubstitutionsprodukt des Phenols, Perchlorphenol $C_6Cl_5(OH)$ war. Die Reaktion geht sehr glatt vor sich. Beim Ueberleiten des freien Chlors schmilzt das Trichlorjodphenol; es treten bei starker Selbsterwärmung violette, vom ausgeschiedenen Jod herrührende Dämpfe auf; zum Schluss erstarrt die ganze Masse. Vom anhaftenden Jod befreit durch Behandeln mit schwefliger Säure und mehr-

fache Krystallisation aus ganz verdünntem Alkohol, resp. Fällen mit Wasser, erhielt ich das Perchlorphenol $C_6Cl_5(OH)$ analysenrein mit dem Schmelzpunkt 186—187 °.

Auch bei wiederholten Versuchen ist mir die Darstellung des Tetrachlorphenols leider nicht gelungen.

Die vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium des königlich sächsischen Polytechnikums zu Dresden begonnen und im chemischen Laboratorium der Universität Rostock zu Ende geführt. Meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Hofrath Prof. Dr. R. Schmitt, sowie Herrn Prof. Dr. O. Jacobsen, sage ich für die mir jederzeit bereitwilligst gewährte Unterstützung meinen aufrichtigen Dank.